

[KR-2003-8763A]

Title:

METHOD FOR FABRICATING CARBON NANOTUBE

Abstract:

PURPOSE: A method for fabricating carbon nanotube is provided to continuously mass produce carbon nanotube or carbon nanofiber by continuously supplying catalytic metal particles whose composition, and particle size and distribution are adjusted in advance.

CONSTITUTION: The method for fabricating carbon nanotube comprises the steps of preparing a colloidal solution of particles having a nanometer size consisting of metal elements or metal compounds with or without existence of surfactant; preparing a gas phase mixture by mixing the resulting colloidal solution with carrier gas, carbon source or a mixture thereof; and forming carbon nanotube or carbon nanofiber by introducing the gas phase mixture into a heated reactor. The method for fabricating carbon nanotube comprises the steps of forming a homogeneous reversed phase emulsion formed of particles a nanometer size by adding metal salts or a mixture thereof to surfactant contained water or polar or nonpolar organic solvent; preparing a colloidal solution formed of metal particles having a nanometer size by using metal ions themselves or reducing metal salts; introducing the resulting colloidal solution into a reactor in which the colloidal solution and carrier gas are heated in a gas mixture shape; and forming the carbon nanotube or the carbon nanofiber.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. C01B 31/02	(11) 공개번호 (43) 공개일자	특2003-0008763 2003년01월29일
(21) 출원번호	10-2001-0043659	
(22) 출원일자	2001년07월20일	
(71) 출원인	(주)케이에이치 케미컬 대한민국 135-080 서울특별시 강남구 역삼동 670-8	
(72) 발명자	김영남 대한민국 790-784 경상북도 포항시 남구 효자동 포항공과대학교 대학원아파트 2동 504호	
(74) 대리인	특허법인코리아나	
(77) 심사청구	있음	
(54) 출원명	탄소나노튜브의 제조 방법	

요약

본 발명의 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버의 제조방법은, 금속원소 또는 금속화합물로 된 나노미터 크기를 갖는 입자의 콜로이드성 용액을 계면활성제의 존재 또는 부재 하에 제조하고, 결과된 콜로이드성 용액을 운반 기체, 탄소원 또는 이들 둘 다와 함께 기체상 혼합물로 만들고, 상기 기체상 혼합물을 가열된 반응기 내로 도입하여 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버(nanofiber)를 형성시키는 것으로 구성되며; 촉매금속입자를 반응기체와 연속적으로 공급할 수 있기 때문에 탄소나노튜브를 연속 및 대량 생산하는 것이 가능하며, 촉매금속의 입자크기 및 조성을 미리 조절할 수 있기 때문에 제조되는 탄소나노튜브의 형태 및 구조를 보다 용이하게 조절할 수 있으며, 반응공정이 온화하므로, 다양한 형태, 구조 및 특성을 갖는 탄소 나노튜브 뿐만 아니라 탄소나노파이버 (GNF) 등을 저렴하게 대량 생산할 수 있다.

대표도

도2

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 탄소 나노튜브 합성 공정을 개략적으로 도시한 공정 흐름도이다.

도 2 내지 6은 본 발명의 실시예 1 (도 2), 실시예 3 (도 3), 실시예 5 (도 4), 실시예 9 (도 5) 및 실시예 13(도 6)에서 각각 제조된 탄소나노튜브의 주사전자현미경 (SEM) 또는 투과전자현미경 (TEM) 사진이다.

도 7 내지 9는 본 발명의 실시예 26에서 금속 혼합물을 사용하여 제조한 탄소나노튜브의 주사전자현미경 또는 투과전자현미경 사진이다.

도 10 및 11은 본 발명의 실시예 27에서 합성된 GNF (Graphite Nonofiber)의 주사전자현미경 및 투과전자현미경 사진이다.

도 12는 본 발명의 실시예 28에서 합성된 GNF (Graphite Nonofiber)의 투과전자현미경 사진이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 탄소나노튜브의 제조방법, 특히 조성, 입자크기 및 분포가 미리 조절된 촉매 금속입자를 연속적으로 공급함으로써 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버를 대량으로 연속 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

탄소나노튜브 (carbon nonotube)는, 하나의 탄소 원자에 이웃하는 세 개의 탄소 원자가 결합되어 있으며, 이러한 탄소 원자간의 결합에 의해서 육각 환형이 이루어지고, 이들이 벌집형태로 반복된 평면이 말려 원통형 튜브를 이룬 물질이다.

이러한 탄소나노튜브는 직경이 수십 Å 내지 수십 nm이며, 그 길이는 직경의 수십 배에서, 수천 배가 넘는다. 탄소나노튜브 합성에 관한 많은 연구가 이루어지고 있는 것은, 이와 같은 형상학적인 특성과 화학적 결합에서 비롯되는 우수한 열적, 기계적, 전기적 특성 때문이다. 위와 같은 특성을 이용할 경우, 기존 소재로는 기술적 한계에 부딪혔던 많은 제품들을 개발해 낼 수 있을 뿐만 아니라, 이미 개발된 제품에 지금까지는 나타나지 않았던 특성을 부여할 수 있을 것으로 기대되고 있다.

탄소 나노튜브의 합성방법으로는 아크 방전법(arc discharge), 레이저 기화법(laser evaporation), CVD(thermal chemical vapor deposition)법, 촉매적 합성법, 플라즈마(plasma) 합성법 등 다양한 방법들이 제시되고 있다 [참고, USP 5,424,054(아크방전); Chem. Phys. Lett. 243, 1-12 (1995) (레이저 기화법); Science, 273: 483-487 (1996) (레이저 기화법); USP 6,210,800 (촉매적 합성법); USP 6,221,330 (기체상 합성법); WO 00/26138 (기체상 합성법)]. 이러한 방법들은 수백 내지 수천 도의 높은 온도 범위 조건으로 탄소 나노튜브를 합성하거나 또는 진공 하에서 수행하는 등 심각한 반응조건 하에서 탄소 나노튜브를 합성하고 있다. 그리고 연속적 합성(continuous flow system)이 아닌 일종의 일회성반응(batch 반응)이므로 계속적인 생성이 힘들고, 일회 반응에 의해 소량의 탄소 나노튜브가 생산되는 실정이다.

따라서 대량의 나노튜브를 저렴하게 생산하기에는 상기와 같은 방법으로는 한계에 부딪히고 있으며, 적절한 기상에서의 합성법이 개발되어야 하는 기술적 당위성에 봉착되어 있는 실정이다.

미국의 오크리지 국가 지정 연구실(Oakridge National Laboratory)과 라이스 대학의 스몰리(R.E. Smalley)그룹은 기상합성법을 사용하여 나노튜브를 합성할 수 있음을 보고하였다. 위의 기상합성 방법들은 대개 나노튜브의 합성을 돕는 촉매를 주입하게 된다. 기존의 방법들은 촉매를 주입할 때 전이금속이 유기물과 원자단위로 합성되어 있는 유기금속화합물을 주입하고 있다. 이 방법들은 예를들면, 촉매로 페로센(ferrocene), 아이언 펜타카보닐(iron pentacarbonyl) 등 유기금속물질을 사용하고 이렇게 반응기에 주입된 전이금속이 포함된 유기금속화합물은 반응기 내부의 높은 열에 의해 기화 및 분해되면서 반응기 내에서 작은 금속입자를 형성하게 된다. 이렇게 형성된 작은 금속입자들은 촉매작용을 할 수 있는 적절한 크기로 응집된 후에 촉매작용을 하여 반응기에 주입된 탄소원과 반응하여 나노튜브를 형성하게 된다. [참조: USP 6,221,330 또는 WO 00/26138]

그러나 기존의 공정들과 같이 반응기 내에서 촉매입자가 형성되어서 나노튜브를 합성하는 공정은 반응기 내부에서 불규칙적으로 촉매입자가 형성되게 되므로 촉매입자의 크기를 조절하기 어렵다. 뿐만 아니라 특성화된 나노튜브를 합성할 때 필요한 두개 이상의 전이금속이 합금을 이루고 있는 나노사이즈의 촉매를 균일한 조성과 입자크기로 조절하는 것이 불가능하다. 따라서 기존의 공정들은 입자크기와 성분 조절이 불가능하므로 고순도의 탄소 나노튜브를 생산하기 힘들고, 특히 스몰리(R.E. Smalley)그룹에서 제안한 방법의 경우 고압반응을 수행해야 하는 단점을 가진다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, 합성되는 나노튜브의 물성에 가장 큰 영향을 미치는 단독 혹은 복합체 형태의 나노 사이즈 금속 촉매, 즉 미세금속입자(금속 나노 파티클)를 제조하고 이를 기상에서 부유시킴과 동시에 탄소원을 공급, 탄소 나노튜브를 합성하려는 데에 있다.

뿐만 아니라, 탄소원을 별도의 기체 흐름으로 공급하지 않고 미세금속입자와 동시에 공급하여 공정을 간략화 할 수 있는 기술을 포함하고 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 나노미터 크기의 미세한 원소성 또는 화합물성 금속입자들을 미리 제조하고 이를 이용하여 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버를 제조하는 방법을 제공함을 목적으로 한다.

구체적으로, 본 발명은 하기 단계로 구성된 탄소나노튜브의 제조방법을 제공한다:

- (1) 금속원소 또는 금속화합물로 된 나노미터 크기를 갖는 입자의 콜로이드성 용액을 계면활성제의 존재 또는 부재 하에 제조하고,
- (2) 결과된 콜로이드성 용액을 운반 기체, 탄소원 또는 이들 둘다와 함께 기체상 혼합물로 만들고,
- (3) 상기 기체상 혼합물을 가열된 반응기 내로 도입하여 탄소나노튜브 또는 나노파이버(nanofiber)를 형성시킴.

본 발명에 있어서, "금속원소 또는 금속화합물로 된 나노미터 크기를 갖는 입자"는 나노미터 크기의 금속원소 입자 또는 금속화합물 입자를 의미할 뿐만 아니라, 또는 금속원소 또는 금속화합물을 용해 또는 분산시켜 수득된 용액 또는 분산액의 입자도 포함한다.

일반적으로, 콜로이드는 입자의 크기가 $0.45\mu\text{m}$ (혹은 $0.2\mu\text{m}$)보다 작고, 1000 Da (Dalton, 분자 하나의 무게)보다는 큰 모든 것을 의미하나, 본 발명의 명세서에 있어서, "콜로이드성 용액"이란 포함된 입자크기가 수 ~ 수백 나노미터인 입자를 포함하는 용액을 의미하며, 때로는 이의 전구체까지도 포함하는 의미로 사용된다.

본 발명에 있어서, 금속원소 또는 금속화합물은 이들 둘다의 혼합물의 형태로도 사용될 수 있으며, 각각 단일 금속 물질로 구성되거나 2종 이상의 금속 물질의 혼합물, 바람직하게는 합금 또는 복합물의 형태일 수 있다.

본 발명에서 사용되는 금속은 특별하게 한정되지 아니하며, 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버의 제조과정에 첨가될 수 있거나 제조과정에 촉매로서 사용될 수 있는 모든 금속일 수 있으며, 예를 들면, 철, 코발트, 니켈과 같은 전이금속, 백금, 팔라듐과 같은 귀금속, 알칼리금속 및 알칼리토금속을 언급할 수 있으며; 본 발명에서 사용될 수 있는 금속화합물은 특정하게 한정되지 아니하며, 예를 들면 상기 언급된 금속의 산화물, 질화물, 붕소화물, 불화물, 브롬화물, 황화물을 언급할 수 있다.

본 발명에 있어서, 특히 바람직한 구현예에서, 콜로이드성 입자들의 응집을 방지하기 위하여 계면활성제를 첨가할 수 있다.

이하에 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

입자의 크기가 나노미터 단위 (통상적으로 300nm 이하)로 작게 되면 입자의 물성 및 성능이, 입자의 크기가 클 때와는 매우 다르게 된다. 나노미터 크기의 입자는 단위 질량 당 표면적이 증가되어 입자의 성능이 향상되고 입자의 융점이 감소되는 등 물성이 크게 변할 뿐만 아니라, 입자의 색상까지 크기에 따라 변화된다.

뿐만 아니라, 이러한 특성의 변화와 함께, 나노미터 크기의 미세입자는 기상에서 부유하는 상태로 존재할 수 있고 높은 반응성을 가지게 된다. 따라서, 나노미터 크기를 갖는 미세금속입자는 탄소나노튜브 합성, 특히 기상 제조방법에 적합한 촉매의 형태로 인정되고 있다.

기존의 기상 탄소나노튜브 제조방법에서는 고온에서의 금속 전구체가 분자단위로 기화되고, 각 분자는 기화되어 금속이 원자 단위로 형성되며, 이들이 응집되어 미세한 금속입자가 되어 탄소나노튜브 성장의 촉매로서 이용된다. 그러나 촉매기능을 하기 위해서는 어느 정도의 크기, 즉 나노미터 크기를 가져야 되는 것으로 추정되고 있다.

한편, 나노미터 크기의 미세 입자들 또는 이들의 콜로이드성 용액은 기계적 분쇄법(grinding), 공침법(co-precipitation), 분무법, 졸-겔법, 전기 분해법, 에멀전(Emulsion)법, 역상 에멀전(Inverse Emulsion)법 등에 의해 제조될 수 있다.

구체적으로, USP 5,17,841호에는 계면활성제를 함유하는 유기용매에 금속염을 첨가하여 균질한 역상 미셀 입자들을 형성시키고, 콜로이드성 금속원소의 입자들을 형성하도록 미셀입자 중의 금속염을 환원시키는 것으로 구성되는 콜로이드성 금속입자들을 제조하는 방법이 기술되어 있다. 이 특허는 본 발명에 참고로 혼입된다.

에멀전법 또는 역상 에멀전법에 따라 제조된 콜로이드성 금속입자들은 일반적으로 수 ~ 수백 나노미터 크기를 가지도록 조절될 수 있으며, 계면활성제를 첨가하여 응집을 방지할 수 있고, 이때 사용되는 계면활성제의 양쪽성의 특성으로 인해 극성 및 비극성 용매 모두에서 마치 금속입자들이 용해되어 있는 것처럼 균일하게 분포(dispersion)되어 있다.

이러한 에멀전법이나 역상 에멀전법의 또다른 장점은, 두 가지 이상의 금속을 포함하는 금속입자를 복합체 또는 합금형태로 제조할 수 있다는 것과 금속염 미셀의 입자크기 및 그 분포를 계면활성제 및 용매의 유형과 사용량에 따라 용이하게 조절할 수 있다는 것인데, 이것은 환원에 의해 형성되는 금속입자들의 조성, 입자크기 및 크기분포를 조절할 수 있다는 것을 의미한다.

따라서 본 발명의 하나의 바람직한 구현에는 상술한 바와 같이 제조된 금속염 미셀 입자를 사용하는 것이다. 구체적으로, 본 발명은 하기 단계로 구성된 탄소나노튜브의 제조방법을 제공한다:

(1a) 계면활성제를 함유하는 물 또는 극성 또는 비극성 유기용매에 금속염 또는 이들의 혼합물을 첨가하여 나노미터 크기를 갖는 입자로 된 균질한 에멀전 혹은 역상 에멀전을 형성시키고,

(1b) 금속염을 그대로 사용하거나 혹은 환원하여 나노미터 크기를 갖는 금속원소 입자로 된 콜로이드성 용액을 제조하고,

(2) 결과된 콜로이드성 용액을 운반기체와의 기체상 혼합물의 형태로 가열된 반응기 내에 도입하고, 및

(3) 탄소나노튜브 또는 나노파이버(nanofiber)를 형성시킴.

한편, 본 발명에 따르면, 금속원소 또는 금속화합물로 된 입자들의 콜로이드성 용액은 그 입자의 크기가 나노미터 정도로 작기 때문에 그 자체로 또는 다른 기체와 혼합하여 기체상으로 만들어 질 수 있다. 기체상으로 만드는 방법은 특별히 한정되지 아니하나 분무, 분쇄(atomization) 등의 방법을 사용할 수 있다.

이렇게 반응기 내에 도입된, 금속원소 또는 금속화합물로 된 입자 방울들은 고온으로 인해 나노미터 크기의 금속입자들로 바로 형성되며, 또한 탄소나노튜브 성장용 촉매로서 사용될 수 있다.

상술한 바처럼, 본원발명에서는 나노미터 크기를 갖는 금속입자들을 바로 형성시켜 사용하기 때문에, 산화물 등과 같은 금속화합물의 콜로이드성 용액을, 환원과정을 거치지 않고, 반응기 내에 도입할 수가 있다.

즉, 입자가 미세해지면 반응성이 증가하여, 추가적인 환원공정 없이 반응기, 예를들면 반응로(reaction furnace) 안에 도입하여도 짧은 시간 안에 환원이 되어 버리거나, 혹은 환원되지 않은 상태 자체로도 탄소나노튜브 합성이 진행될 수 있다.

한편, 본 발명의 방법에 있어서, 2 이상의 금속을 포함하는 미세입자를 합금 또는 복합물의 형태로 제조할 수 있기 때문에, 여러 가지 구조 및 형상을 갖는 탄소나노튜브 뿐만 아니라 흑연 나노섬유(GNF, Graphite NanoFiber) 등 나노 스케일의 튜브형 구조체 합성에 유리하게 이용할 수 있다.

계면활성제는 비이온성, 음이온성, 양이온성 또는 양쪽이온성일 수 있으며, 탄화수소계, 실리콘계, 플로로카본계 등 모든 종류의 계면활성제가 사용될 수 있다. 이러한 계면활성제는 미세금속입자를 형성시키고 용매 내에서 금속입자들이 균일하게 분포되게 하며 반응기에 도입하기 전까지 금속입자를 유지시키는 역할을 한다.

금속염의 환원은 예를들면 하이드라진(Hydrazine), LiBH_4 , NaBH_4 등과 같은 무기 화합물, 에틸렌 옥사이드(Ethylene oxide)와 같이 환원력이 있는 작용기를 갖는 계면활성제, 또는 환원력이 있는 유기 화합물로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 환원제를 첨가하여 행해질 수도 있다.

콜로이드성 용액을 제조하기 위해 사용되는 용매로서는 물 또는 극성 또는 비극성 유기용매를 언급할 수 있다. 극성 또는 비극성 유기용매로는, 벤젠, 톨루엔, 자일렌과 같은 방향족 유기용매, 헥산, 헵탄, 옥탄과 같은 지방족 유기용매, 및 에탄올, 프로필알콜과 같은 극성용매, 또는 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택될 수 있다.

콜로이드성 용액을 기체상으로 제조할 때 사용하는 운반기체로는 아르곤, 네온, 헬륨, 질소와 같은 비활성 기체; 또는 상술한 극성 또는 비극성 유기용매를 언급할 수 있다.

콜로이드성 용액 및 임의의 운반기체로 구성된 기체상 혼합물과 함께 또는 별도로 기체상 탄소원을 공급할 수 있다. 탄소원으로는 상술한 계면활성제 또는 상술한 유기용매를 그대로 이용할 수 있을 뿐만 아니라, 다른 탄화수소, 예를들면, 일산화탄소, 탄소원자수 1 내지 6의 포화 또는 불포화 지방족 탄화수소 또는 탄소원자수 6 내지 10의 방향족 탄화수소로 구성된 군에서 선택되는 유기 화합물을 사용할 수 있다. 이러한 탄소원은 산소, 질소, 염소, 불소, 황으로 구성된 군에서 선택되는 헤테로원자를 1~3개 가질 수도 있다.

본 발명의 하나의 바람직한 구현예에 따르면, 탄소원과 함께 H_2 , H_2S , NH_3 등과 같이 특성화된 기체를 공급할 수도 있다.

본 발명의 방법은, 열적 가열법(thermal heating), CVD(chemical vapor deposition), plasma, RF(radio frequency) 가열법 등과 같은 반응에서 사용되는 반응기를 사용하여 행할 수 있다. 이러한 반응기를 이용한 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버를 형성시키는 반응공정은 상술한 선행 기술 문헌들에 기술되어 있다. 따라서, 본원발명의 방법을 수행하기 위한 공정 파라미터, 예를 들어 온도, 시간, 압력 등은 상기 선행기술로부터 당업자에 의해 용이하게 결정될 수 있을 것이다.

한편, 금속원자의 응집에 의해 금속입자를 형성시키는 선행기술의 기체상 탄소나노튜브의 제조방법에 있어서는, 반응온도가 낮을수록 형성되는 탄소나노튜브의 길이와 직경이 작아지는 것으로 보고되고 있다. 그러나, 본 발명의 방법에서는, 금속입자들의 크기를 미리 조절하여 반응기에 첨가하기 때문에, 탄소나노튜브의 길이와 직경을 조절할 수 있으며, 낮은 반응온도에서도 직경이 큰 탄소나노튜브를 합성할 수 있다.

결론적으로, 본 발명의 방법에 따르면, 촉매금속입자를 반응기체와 연속적으로 공급할 수 있기 때문에 탄소나노튜브를 연속 및 대량 생산하는 것이 가능하며, 촉매금속의 입자크기 및 조성 (단일금속 또는 복합금속)을 미리 조절할 수 있기 때문에 제조되는 탄소나노튜브의 형태 및 구조를 보다 용이하게 조절할 수 있으며, 반응공정이 온화하므로, 다양한 형태, 구조 및 특성을 갖는 탄소 나노튜브 뿐만 아니라 탄소나노파이버 (GNF) 등을 저렴하게 대량 생산할 수 있다.

본 발명은 이하의 실시예를 참고로 더욱 상세히 설명되나 이들로 한정되지는 않는다.

실시예 1

벤젠 40ml에 폴리옥시에틸렌(20md) 솔비탄 모노라우레이트(Tween-20) 10wt% (3.516g)을 넣고 FeCl_3 0.01M(0.0648g)을 넣은 후 24시간 동안 교반시킨다. 여기서 Tween-20은 형성될 나노입자를 안정화시키는 계면활성제 역할을 하는 동시에, 금속이온을 환원시키는 역할을 한다. 특히 Tween-20은 비이온성 계면활성제로 분류된다.

투과전자현미경(TEM) 분석 결과 위에서 제조한 용액 내에 2~20 nm 사이의 범위에서 미세금속입자가 존재함을 확인할 수 있었다. 이 용액을 도1의 유기용매 흐름에 맞게 도입시키고 반응시켰다. 이때 반응조건은 용액은 0.34 ml/min의 유량으로 도입시키고, 운송 가스로는 Ar을 100 sccm의 유량으로 흘려주었다. 이때 반응기 내부의 온도는 800℃로 유지시킨다.

반응은 총 20분간 진행시켰다. 이때 생성물은 검은색 분말 형상을 가지고 있다. 이 생성물을 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 분석한 결과, 평균 직경 60nm정도의 직경을 갖는 탄소 나노튜브가 생성됨을 확인할 수 있었다 (도 2).

실시예 2

실시예 1에서 사용한 용액과 같은 조건으로 제조한 용액에 LiBH_4 를 0.005M(0.01g)을 첨가한 후 추가적으로 24시간 동안 교반한다. 여기서 LiBH_4 는 금속이온에 대한 환원제로 작용하게 된다. 이렇게 추가적인 처리를 가한 용액 역시 실시예 1과 마찬가지로 2~20nm 범위에서 미세금속입자를 형성하고 있었으나, 환원제를 넣지 않은 경우에 비해서 입자끼리의 엉킴현상이 조금 심하게 나타났다. 이 용액을 실시예 1에서 이용한 것과 동일한 방법을 이용하여 반응기에 도입시킨 결과 평균 직경 70nm정도를 갖는 탄소 나노튜브를 얻을 수 있었다.

실시예 3

실시예 1에서 실험한 것과 다른 사항들은 동일하지만, 기본 용매를 벤젠 대신 톨루엔을 사용한 경우와, 벤젠 대신 자이렌을 사용한 경우에도 실시예 1에서 언급한 것과 평균직경 60nm의 나노튜브를 얻었다.(도 3)

실시예 4

실시예 2에서 실험한 것과 다른 사항들은 동일하지만, 기본 용매를 벤젠 대신 톨루엔을 사용한 경우와, 벤젠 대신 자이렌을 사용한 경우에도 실시예 2에서 언급한 것과 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

실시예 5

벤젠 40ml에 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB, Cetyltrimethylammonium bromide) 10wt%(3.516g)을 넣고 FeCl_3 0.01M(0.0648g)을 넣은 후 24시간 동안 교반시킨다. 여기서 CTAB는 형성될 나노입자를 안정화시키는 계면활성제 역할을 한다. 특히 CTAB는 양이온성 계면활성제로 분류된다. 위에서 제조된 용액에 LiBH_4 0.005 몰(0.01g)을 환원제로 사용하여 넣은 후 24시간 동안 교반시킨다.

투과전자현미경(TEM)분석 결과 위에서 제조한 용액 내에 2~50nm 사이의 범위에서 미세금속입자가 존재함을 확인할 수 있었다. 이 용액을 도 1의 유기용매 흐름에 맞게 도입시키고 반응시켰다. 이때 반응조건은 용액은 0.34ml/min의 유량으로 도입시키고, 운송가스로는 Ar을 100 sccm의 유량으로 흘려주었다. 이때 반응기 내부의 온도는 800℃로 유지시킨다.

반응은 총 20분간 진행시켰다. 이때 생성물은 검은색 분말 형상을 가지고 있다. 이 생성물을 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 분석한 결과, 평균 직경 70nm정도의 직경을 갖는 탄소 나노튜브가 생성됨을 확인할 수 있었다(도 4).

실시예 6

실시예 5에서 실험한 것과 다른 사항들은 동일하지만, 기본 용매를 벤젠 대신 톨루엔을 사용한 경우와, 벤젠 대신 자이렌을 사용한 경우도, 실시예 5에서 언급한 것과 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

실시예 7

벤젠 40ml에 소듐 도데실 설페이트(SDS, Sodium Dodecylsulfate) 10wt% (3.516g)을 넣고 FeCl_3 0.01M(0.0648g)을 넣은 후 24시간 동안 교반시킨다. 여기서 SDS는 형성될 나노입자를 안정화시키는 계면활성제 역할을 한다. 특히 SDS는 음이온성 계면활성제로 분류된다. 위에서 제조된 용액에 LiBH_4 0.005몰(0.01g)을 환원제로 사용하여 넣은 후 24시간 동안 교반시킨다.

투과전자현미경(TEM) 분석 결과 위에서 제조한 용액 내에 2~50nm 사이의 범위에서 미세금속입자가 존재함을 확인할 수 있었다. 이 용액을 도 1의 유기용매 흐름에 맞게 도입시키고 반응시켰다. 이때 반응조건은 용액은 0.34ml/min의 유량으로 도입시키고, 운송가스로는 Ar을 100 sccm의 유량으로 흘려 주었다. 이때 반응기 내부의 온도는 800℃로 유지시킨다.

반응은 총 20분간 진행시켰다. 이때 생성물은 검은색 분말 형상을 가지고 있다. 이 생성물을 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 분석한 결과, 평균 직경 70nm정도의 직경을 갖는 탄소 나노튜브가 생성됨을 확인할 수 있었다.

실시에 8

실시에 7에서 실험한 것과 다른 사항들은 동일하지만, 기본 용매를 벤젠 대신 톨루엔을 사용한 경우와, 벤젠 대신 자이렌을 사용한 경우도, 실시에 7에서 언급한 것과 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

실시에 9

물 40ml에 폴리옥시에틸렌 (20mol) 솔비탄 모노라우레이트(Tween-20) 10wt% (4g)을 넣고 FeCl₃ 0.01mol(0.0648g)을 넣은 후 24시간 동안 교반시킨다. 여기서 Tween-20은 형성된 나노입자를 안정화시키는 계면활성제 역할을 하는 동시에, 금속이온을 환원시키는 역할을 한다. 특히 Tween-20은 비이온성 계면활성제로 분류된다.

투과전자현미경(TEM) 분석 결과 위에서 제조한 용액 내에 2~50nm 사이의 범위에서 미세금속입자가 존재함을 확인할 수 있었다. 이 용액을 도 1의 극성용매 흐름에 맞게 도입시키고 반응시켰다. 이때 반응조건은 용액은 0.34ml/min의 유량으로 도입시키고, 운송가스로는 Ar을 100 sccm의 유량으로 흘려 주었다. 여기에 탄소원으로 에틸렌 가스를 50sccm으로 도입시켰다. 이때 반응기 내부의 온도는 900 ℃로 유지시킨다.

반응은 총 20분간 진행시켰다. 이때 생성물은 검은색 분말 형상을 가지고 있다. 이 생성물을 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 분석한 결과, 평균 직경 60nm정도의 직경을 갖는 탄소 나노튜브가 생성됨을 확인할 수 있었다(도 5).

실시에 10

실시에 9에서 실험한 것과 다른 사항들은 동일하지만, 탄소원을 에틸렌 가스 대신 메탄 가스를 사용한 경우에도 실시에 9에서 얻은 것과 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

실시에 11

실시에 9에서 실험한 것과 다른 사항들은 동일하지만, 기본 용매를 물 대신 에탄올을 사용한 경우에도 실시에 9와 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

실시에 12

실시에 10에서 실험한 것과 다른 사항들은 동일하지만, 기본 용매를 물 대신 에탄올을 사용한 경우에도 실시에 10과 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

실시에 13

실시에 9에서 사용한 용액과 같은 조건으로 제조한 용액에 하이드라진 0.005 몰(0.0065g)을 첨가한 후 추가적으로 24시간 동안 교반한다. 여기서 하이드라진은 금속이온에 대한 환원제로 작용하게 된다.

이렇게 추가적인 처리를 가한 용액 역시 실시에 1과 마찬가지로 2~50nm 범위에서 미세금속입자를 형성하고 있었으나, 환원제를 넣지 않은 경우에 비해서 입자끼리의 엉킴 현상이 조금 심하게 나타났다.

이 용액을 실시에 9에서 이용한 것과 동일한 방법을 이용하여 반응기에 도입시킨 결과 평균 직경 80nm정도를 갖는 탄소 나노튜브를 얻을 수 있었다.(도 6)

실시에 14

실시에 13에서 사용한 용액과 다른 사항들은 유사하지만 탄소원을 메탄 가스로 바꾼 경우에도 실시에 13에서 얻은 것과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

실시에 15

실시에 11에서 사용한 용액과 같은 조건으로 제조한 용액에 하이드라진을 0.005 몰(0.0065g)을 첨가한 후 추가적으로 24시간 동안 교반한다. 여기서 하이드라진은 금속 이온에 대한 환원제로 작용하게 된다. 이렇게 추가적인 처리를 가한 용액 역시 실시에 11에서 얻은 것과 마찬가지로 2 ~ 50nm 범위에서 미세금속입자를 형성하고 있었으나, 환원제를 넣지 않은 경우에 비해서 입자끼리의 엉킴 현상이 조금 심하게 나타났다. 이 용액을 실시에 11에서 사용한 것과 동일한 방법으로 이용하여 반응기에 도입시킨 결과 평균 직경 70nm정도를 갖는 탄소 나노 튜브를 얻을 수 있었다.

실시에 16

실시에 15에서 실험한 사항과 다른 사항들은 유사하지만, 탄소원을 메탄 가스로 바꾼 경우에도 실시에 15에서 얻은 것과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

실시에 17

물 40ml에 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB, Cetyltrimethylammonium bromide)를 10wt% (4g)을 넣고 FeCl₃ 0.01M(0.0648g)을 넣은 후 24시간 동안 교반시

킨다. 여기서 CTAB은 형성될 나노 입자를 안정화 시키는 계면 활성제 역할을 한다. 특히 CTAB는 양이온성 계면 활성제로 분류된다. 위에서 제조된 용액에 하이드라진 0.005몰 (0.0065g)을 환원제로 사용하여 넣은 후 24시간 동안 교반시킨다.

투과전자현미경(TEM)분석 결과 위에서 제조한 용액 내에 2~50nm 사이의 범위에서 미세금속입자가 존재함을 확인할 수 있었다. 이 용액을 도 1의 극성용매 흐름에 맞게 도입시키고 반응시켰다. 이때 반응조건은 용액은 0.34ml/min의 유량으로 도입시키고, 운송가스로는 Ar을 100 sccm의 유량으로 흘려 주었다. 여기에 탄소원으로 에틸렌 가스를 50sccm으로 도입시켰다. 이때 반응기 내부의 온도는 900℃로 유지시킨다.

반응은 총 20분간 진행시켰다. 이때 생성물은 검은색 분말 형상을 가지고 있다. 이 생성물을 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 분석한 결과, 평균 직경 70nm정도의 직경을 갖는 탄소 나노튜브가 생성됨을 확인할 수 있었다.

실시에 18

실시에 17에서 실험한 사항들과 다른 내용들은 동일하나, 탄소원으로 에틸렌 가스 대신 메탄 가스를 사용한 경우에도 실시에 17과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

실시에 19

실시에 17에서 실험한 사항들과 다른 내용들은 동일하나, 기본 용매로 물 대신 에탄올을 사용한 경우에도 실시에 17과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

실시에 20

실시에 18에서 실험한 사항들과 다른 내용들은 동일하나, 기본 용매로 물 대신 에탄올을 사용한 경우에도 실시에 18과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

실시에 21

물 40ml에 소듐 도데실설페이트 10wt% (4g)을 넣고, FeCl₃ 0.01 몰(0.0648g)을 넣은 후 24시간 동안 교반시킨다. 여기서 SDS는 형성될 나노입자를 안정화 시키는 계면활성제 역할을 한다. 특히 SDS는 음이온성 계면활성제로 분류된다. 위에서 제조된 용액에 하이드라진 0.005몰 (0.0065g)을 환원제로 사용하여 넣은 후 24시간 동안 교반시킨다.

투과전자현미경(TEM)분석 결과 위에서 제조한 용액 내에 2~50nm 사이의 범위에서 미세금속입자가 존재함을 확인할 수 있었다. 이 용액을 도 1의 극성용매 흐름에 맞게 도입시키고 반응시켰다. 이때 반응조건은 용액은 0.34ml/min의 유량으로 도입시키고, 운송 가스로는 Ar을 100 sccm의 유량으로 흘려 주었다. 여기에 탄소원으로 에틸렌 가스를 50sccm으로 도입시켰다. 이때 반응기 내부의 온도는 800℃로 유지시킨다.

반응은 총 20분간 진행시켰다. 이때 생성물은 검은색 분말 형상을 가지고 있다. 이 생성물을 주사전자현미경(SEM)및 투과 전자 현미경(TEM)을 이용하여 분석한 결과, 평균 직경 70nm정도의 직경을 갖는 탄소 나노튜브가 생성됨을 확인할 수 있었다.

실시에 22

실시에 21에서 실험한 사항들과 다른 사항들은 동일하나, 탄소원으로 에틸렌 가스 대신 메탄 가스를 사용한 경우에도 실시에 21과 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

실시에 23

실시에 21에서 실험한 사항들과 다른 사항들은 동일하나, 기본용매를 물 대신 에탄올로 바꾼 경우에도 실시에 21과 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

실시에 24

실시에 22에서 실험한 사항들과 다른 사항들은 동일하나, 기본용매를 물 대신 에탄올로 바꾼 경우에도 실시에 22와 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

실시에 25

실시에 1~실시에 8까지의 실험 과정을, 외부와의 접촉이 차단된 글로브 박스 안에서 수행, 금속산화물 등의 형성을 막고, 순수한 미세금속입자를 제조하여 실험 한 경우에도 각각에 대해 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

두 가지 금속을 첨가하여 나노튜브를 합성한 실시에 는 다음과 같다.

실시에 26

본 실시에에서는 탄소원으로 사용되는 탄화수소의 탈수소화 반응에 활성이 좋은 Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Ni등의 금속 중 하나와 철이 함께 나노입자를 형성하고 있는 촉매를 제조하고 이로써 나노튜브를 합성한 결과이다.

벤젠 40ml에 폴리옥시에틸렌(20mol) 솔비탄 모노라우레이트(Tween-20) 10wt% (3.516g)을 넣고 FeCl₃ 0.01M(0.0648g)을 넣은 후 2시간 동안 교반시킨다. 여기에 H₂ PtCl₆, PdCl₂, H₂ IrCl₆, RuCl₃, NiCl₂를 전구체로 하여 철과 위에 열거한 다른 금속과의 원자비를 7:3으로 계산해서 벤젠에 계면활성제와 FeCl₃가 용해되어있는 용액에 넣고 24시간동안 교반시킨다. 여기서 Tween-20은 형성될 나노입자를 안정화 시키는 계면 활성제 역할을 하는 동시에, 금속 이온을 환원시키는 역할을 한다.

투과전자현미경(TEM)분석 결과 위에서 제조한 용액 내에 4~30nm 사이의 범위에서 미세금속입자가 존재함을 확인할 수 있었다. 철만을 사용했을 때 보다 합금촉매의 사이즈가 약간 더 크게 나타났으나 탈수소화 촉매로 사용한 금속의 종류에 따른 입자사이즈의 크기변화는 크지 않았다

이 용액을 도 1의 유기용매 흐름에 맞게 도입 시키고 반응시켰다. 이때 반응 조건은 용액은 0.34ml/min의 유량으로 도입시키고, 운송 가스로는 Ar을 100sccm의 유량으로 흘려 주었다. 이때 반응기 내부의 온도는 800℃로 유지시킨다. 반응은 총 20분간 진행시켰다. 이때 생성물은 검은색 분말 형상을 가지고 있다. 이 생성물을 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 분석한 결과, 평균 직경 60nm 정도의 직경을 갖는 탄소 나노튜브가 생성됨을 확인할 수 있었다. 이때 형성된 나노튜브는 철만을 사용한 나노튜브보다 탄소의 배열이 좀더 정형화되어 있는 것을 알 수 있었다.

도 7은 철과 니켈이 합금된 촉매를 사용했을 때의 합성 결과이다. 나노튜브가 매우 균일하게 대량으로 합성된 것을 확인할 수 있다. 도 8은 철과 백금이 합금된 촉매를 사용했을 때의 나노튜브 합성 결과이다. 철만을 사용했을 때 보다 매우 정형화되어있고, 부산물인 카본블랙의 생성이 거의 없음을 알 수 있다. 도 9는 철과 팔라듐(Pd)이 합금된 촉매를 사용했을 때의 합성결과이다.

실시예 27

본 실시예에서는 수소저장용 매체 등에 응용되고 있는 GNF(Graphitic NanoFiber)를 합성하기 위해서 철과 구리가 합금이 되어있는 나노사이즈의 촉매를 제조하고 이로써 나노튜브를 합성한 결과이다.

벤젠 40ml에 폴리옥시에틸렌(20mol) 솔비탄 모노라우레이트(Tween-20) 10wt% (3.516g)을 넣고 FeCl₃ 0.01M (0.0648g)을 넣은 후 2시간 동안 교반시킨다. 여기에 CuCl₂를 구리의 전구체로 하여 철과 구리의 원자비를 3:1로 계산해서 벤젠에 계면활성제와 FeCl₃가 용해되어있는 용액에 넣고 24시간동안 교반시킨다. 여기서 Tween-20은 형성될 나노입자를 안정화시키는 계면 활성제 역할을 하는 동시에, 금속이온을 환원시키는 역할을 한다. 특히 Tween-20은 비이온성 계면 활성제로 분류된다.

투과 전자 현미경(TEM) 분석 결과 위에서 제조한 용액 내에 4~30nm 사이의 범위에서 미세금속입자가 존재함을 확인할 수 있었다.

이 용액을 도 1의 유기용매 흐름에 맞게 도입시키고 반응시켰다. 이때 반응 조건은 용액은 0.34ml/min의 유량으로 도입시키고, 운송가스로는 Ar을 100 sccm의 유량으로 흘려 주었다. 이때 반응기 내부의 온도는 800℃로 유지시킨다. 반응은 총 20분간 진행시켰다. 이때 생성물은 검은색 분말 형상을 가지고 있다. 도 10은 주사전자현미경(SEM) 사진이고 도 11은 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 분석한 결과이다. 평균 100nm 정도의 직경을 갖고 있는 GNF가 생성되었음을 확인할 수 있었다.

실시예 28

본 실시예에서는 수소저장용 매체등에 응용되고 있는 GNF(Graphitic NanoFiber)를 합성하기 위해서 실시예 1에서 합성한 나노사이즈의 촉매를 이용하여 반응조건을 달리해서 실시하였다.

실시예 1에서 합성한 나노 사이즈의 철 촉매를 도 1의 유기용매 흐름에 맞게 도입시키고 H₂S를 10sccm의 유량으로 도입하여 반응시켰다. 이때 반응 조건은 용액은 0.34ml/min의 유량으로 도입시키고, 운송가스로는 Ar을 100sccm의 유량으로 흘려 주었다. 이때 반응기 내부의 온도는 800℃로 유지시킨다. 반응은 총 20분간 진행시켰다. 이때 생성물은 검은색 분말 형상을 가지고 있다. 주사전자현미경(SEM)의 결과 평균 60nm 정도의 직경을 갖고 있고, 투과전자현미경 (TEM)을 이용하여 분석한 결과 GNF가 생성되었음을 확인할 수 있었다 (도 12).

실시예 29

본 실시예에서는 수소저장용 매체 등에 응용되고 있는 GNF (Graphitic NanoFiber)를 합성하기 위해서 철과 원소 황이 합성이 되어있는 나노사이즈의 촉매를 제조하고 이로써 나노튜브를 합성한 결과이다.

벤젠 40ml에 폴리옥시에틸렌(20mol) 솔비탄 모노라우레이트(Tween-20) 10wt% (3.516g)을 넣고 FeCl₃ 0.01M (0.0648g)을 넣은 후 2시간 동안 교반시킨다. 여기에 Na₂S를 원소황의 근원으로 하여 FeCl₃와 Na₂S의 비율을 1:2로 계산해서 벤젠에 계면활성제와 FeCl₃가 용해되어있는 용액에 넣고 24시간동안 교반시킨다. 여기서 Tween-20은 형성될 나노입자를 안정화시키는 계면 활성제 역할을 하는 동시에, 금속이온을 환원시키는 역할을 한다.

투과 전자 현미경(TEM) 분석 결과 위에서 제조한 용액 내에 4~30nm 사이의 범위에서 미세금속입자가 존재함을 확인할 수 있었다.

이 용액을 도 1의 유기용매 흐름에 맞게 도입시키고 반응시켰다. 이때 반응 조건은 용액은 0.34ml/min의 유량으로 도입시키고, 운송가스로는 Ar을 100 sccm의 유량으로 흘려주었다. 이때 반응기 내부의 온도는 800℃로 유지시킨다. 반응은 총 20분간 진행시켰다. 이때 생성물은 검은색 분말 형상을 가지고 있다. 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 분석한 결과 평균 100nm 정도의 직경을 갖고 있는 GNF가 생성되었음을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

본 발명의 방법에 따르면, 촉매금속입자를 반응기체와 연속적으로 공급할 수 있기 때문에 탄소나노튜브를 연속 및 대량 생산하는 것이 가능하며, 촉매금속의 입자크기 및 조성을 미리 조절할 수 있기 때문에 제조되는 탄소나노튜브의 형태 및 구조를 보다 용이하게 조절할 수 있으며, 반응공정이 온화하므로, 다양한 형태, 구조 및 특성을 갖는 탄소 나노튜브 뿐만 아니라 탄소나노파이버 (GNF) 등을 저렴하게 대량 생산할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 단계로 구성된 탄소나노튜브의 제조방법.

- (1) 금속원소 또는 금속화합물로 된 나노미터 크기를 갖는 입자의 콜로이드성 용액을 계면활성제의 존재 또는 부재 하에 제조하고,
- (2) 결과된 콜로이드성 용액을 운반 기체, 탄소원 또는 이들 둘다와 함께 기체상 혼합물로 만들고,
- (3) 상기 기체상 혼합물을 가열된 반응기 내로 도입하여 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버(nanofiber)를 형성시킴.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 하기 단계로 구성된 탄소나노튜브의 제조방법:

- (1a) 계면활성제를 함유하는 물 또는 극성 또는 비극성 유기용매에 금속염 또는 이들의 혼합물을 첨가하여 나노미터 크기를 갖는 입자로 된 균질한 역상 에멀전을 형성시키고,
- (1b) 금속이온을 그대로 사용하거나 금속염을 환원하여 나노미터 크기를 갖는 금속원소 입자로 된 콜로이드성 용액을 제조하고,
- (2) 결과된 콜로이드성 용액을 운반기체와의 기체상 혼합물의 형태로 가열된 반응기 내에 도입하고, 및
- (3) 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버(nanofiber)를 형성시킴.

청구항 3.

제 1 또는 2 항에 있어서, 계면활성제는 양이온성, 음이온성, 비이온성 또는 양쪽성 이온성 탄화수소계, 실리콘계, 플로로카본계 계면활성제로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 2 항에 있어서, 환원제는 하이드라진(Hydrazine), LiBH_4 , NaBH_4 등과 같은 무기 화합물, 에틸렌 옥사이드(Ethylene oxide)와 같이 환원력이 있는 작용기를 갖는 계면활성제, 환원력이 있는 유기 화합물, 또는 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제 1 또는 2 항에 있어서, 극성 또는 비극성 유기용매는 벤젠, 톨루엔, 자일렌과 같은 방향족 탄화수소, 헥산, 헵탄, 옥탄과 같은 지방족 탄화수소, 에탄올, 프로필알콜과 같은 알콜, 또는 물 등 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 1 또는 2 항에 있어서, 사용되는 금속은 철, 코발트, 니켈을 포함하는 모든 전이금속, 백금, 팔라듐과 같은 모든 귀금속, 알칼리금속 및 알칼리토금속과 같은 금속에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 1 또는 2 항에 있어서, 금속화합물은 전술한 금속의 산화물, 질화물, 붕소화물, 불화물, 브롬화물, 황화물 또는 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제 1 또는 2 항에 있어서, 금속원소는 금속화합물과의 혼합물의 형태로 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제 1 또는 2 항에 있어서, 기체상 탄소원은 전술한 계면활성제, 전술한 용매, 일산화탄소, 탄소원자수 1 내지 6의 포화 또는 불포화 지방족 탄화수소 또는 탄소원자수 6 내지 10의 방향족 탄화수소로 구성된 군에서 선택되며, 산소, 질소, 염소, 불소, 황으로 구성된 군에서 선택되는 헤테로원자를 1~3개 가질 수 있는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제 9 항에 있어서, H_2 , H_2S , NH_3 등과 같이 특성화된 기체를 또한 공급하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

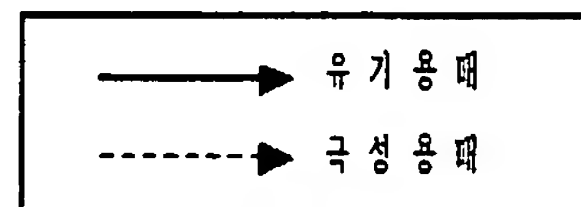
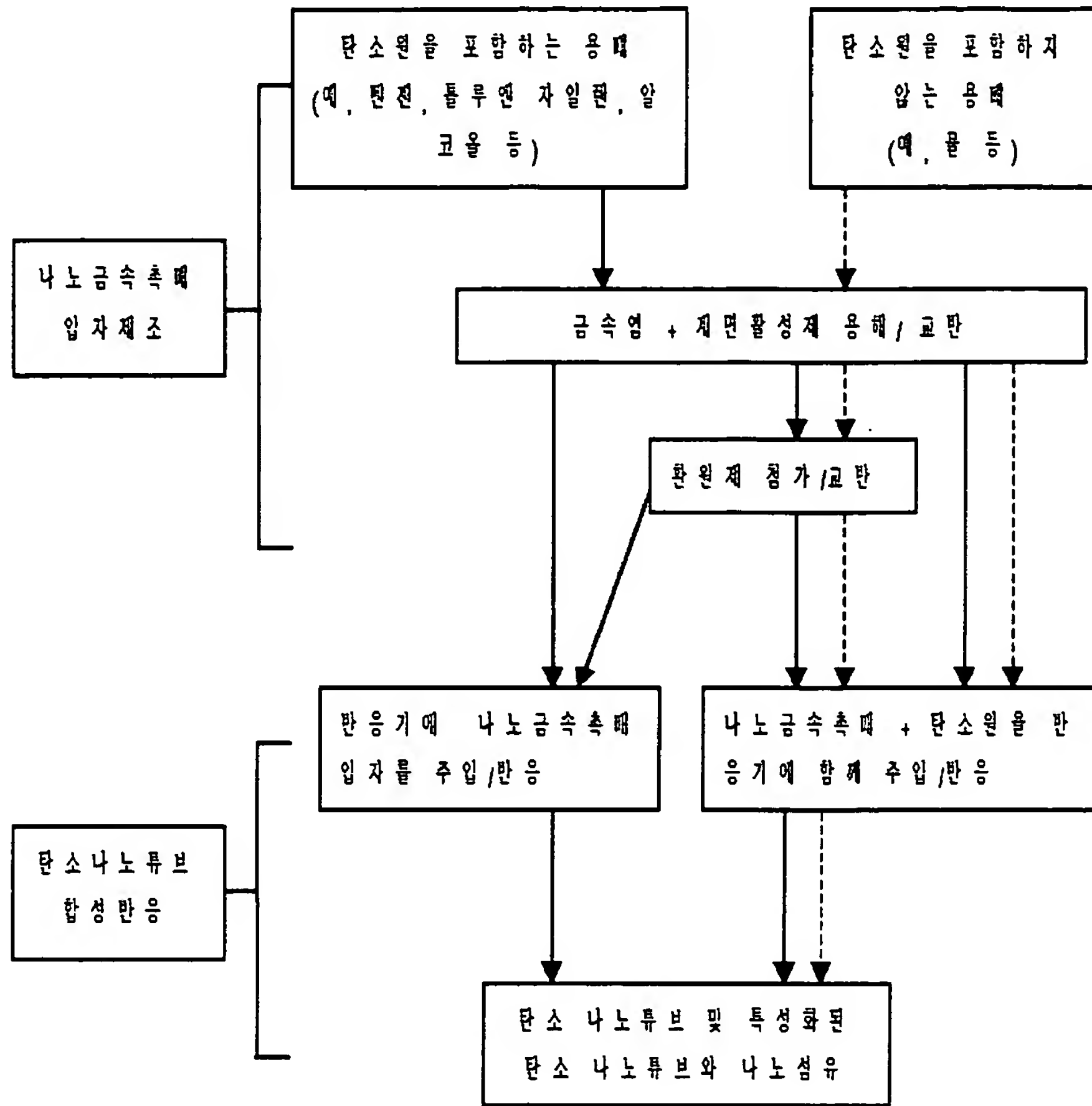
제 1 또는 2 항에 있어서, 전술한 반응기는 열적 가열법(thermal heating), CVD(chemical vapor deposition), plasma, RF(radio frequency) 가열법 등과 같은 반응에서 사용되는 반응기인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

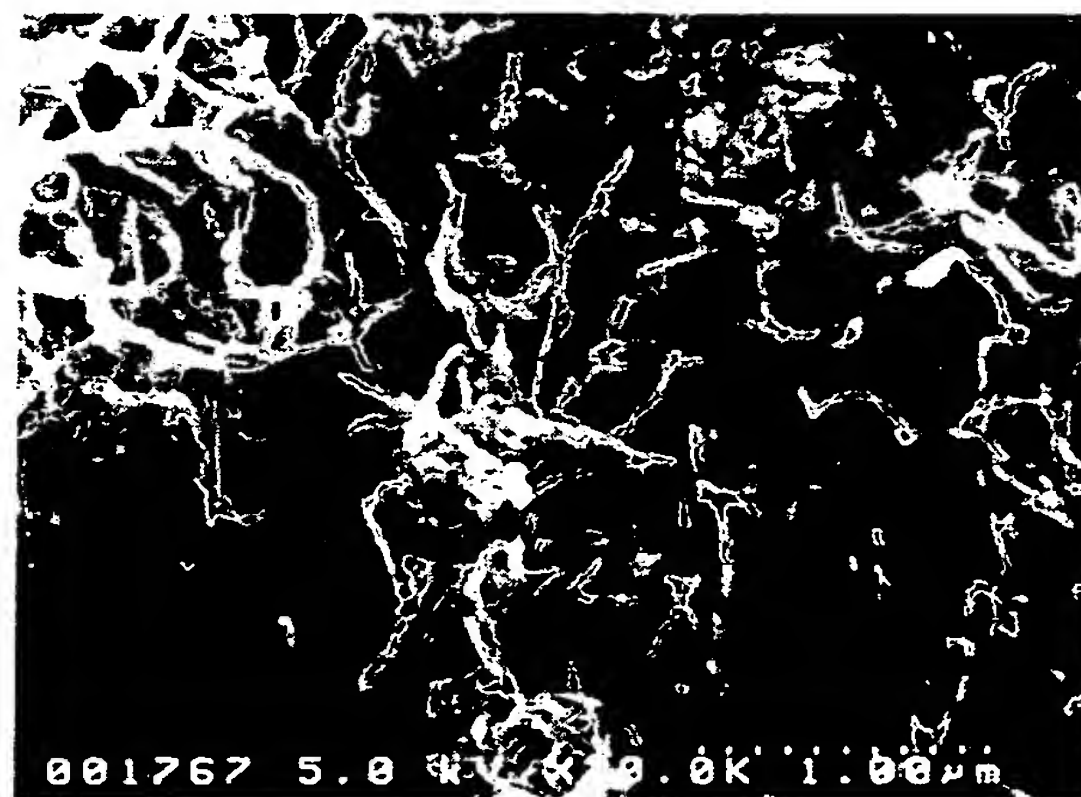
제 1 또는 2 항에 있어서, 금속원소 또는 금속화합물로 된 나노크기를 갖는 입자 또는 이러한 입자의 콜로이드성 입자는, 기계적 분쇄법, 공침법, 분무법, 졸-겔법, 전기 분해법, 에멀전법 또는 역상 에멀전법으로 구성된 군에서 선택되는 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

도면

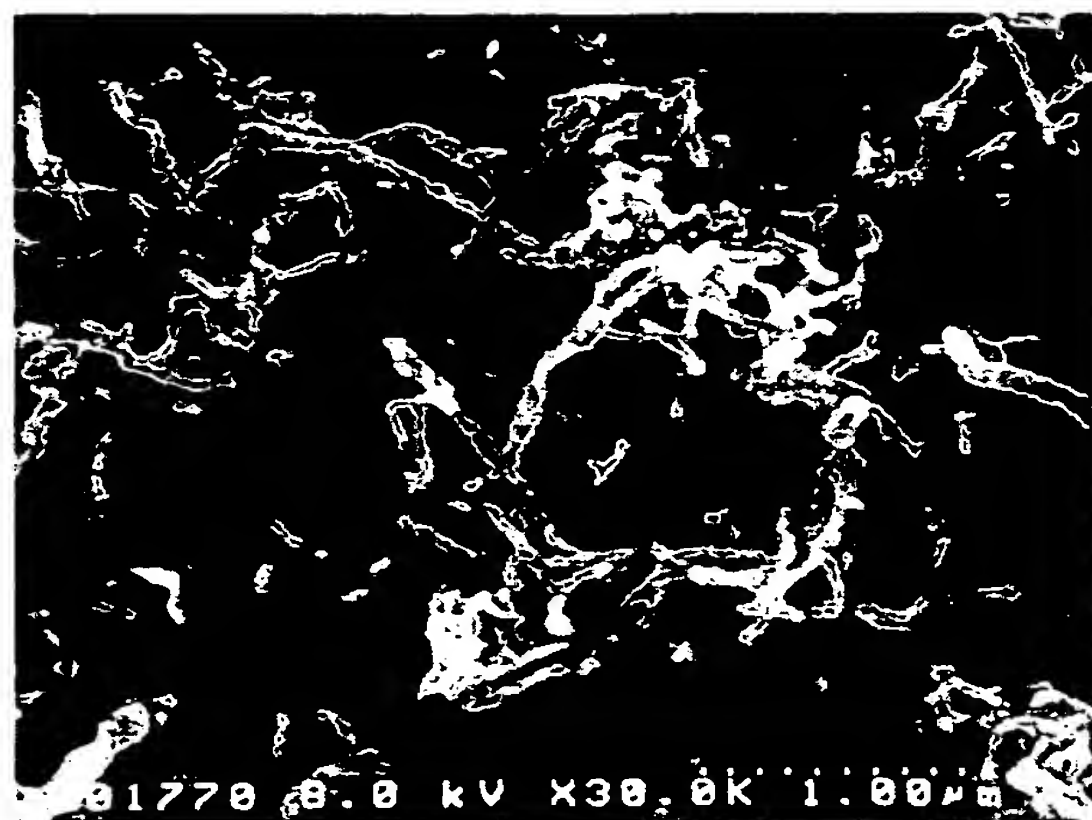
도면 1



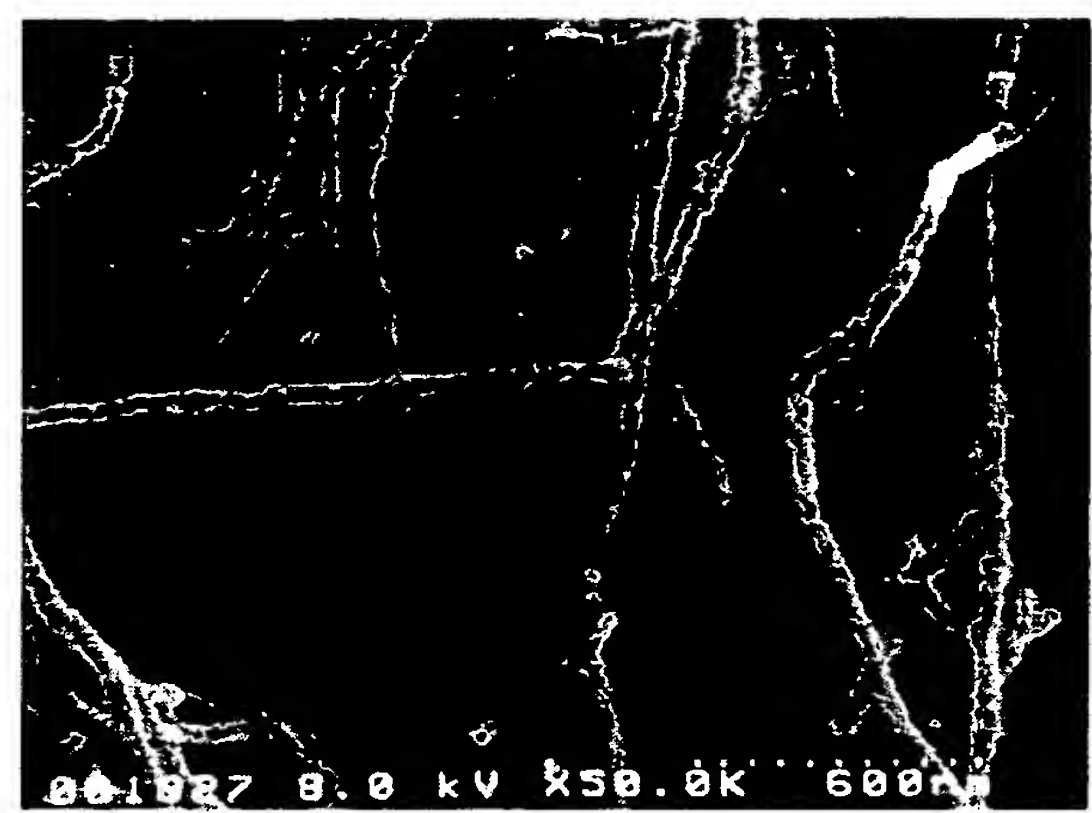
도면 2



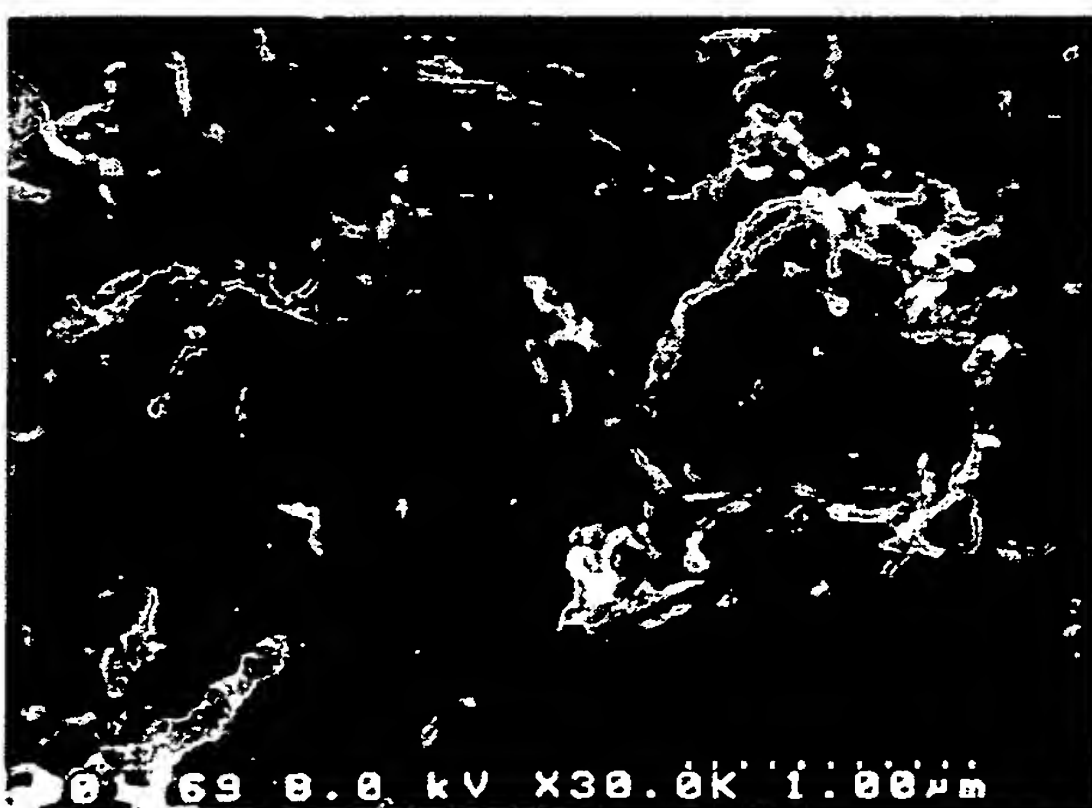
도면 3



도면 4



도면 5



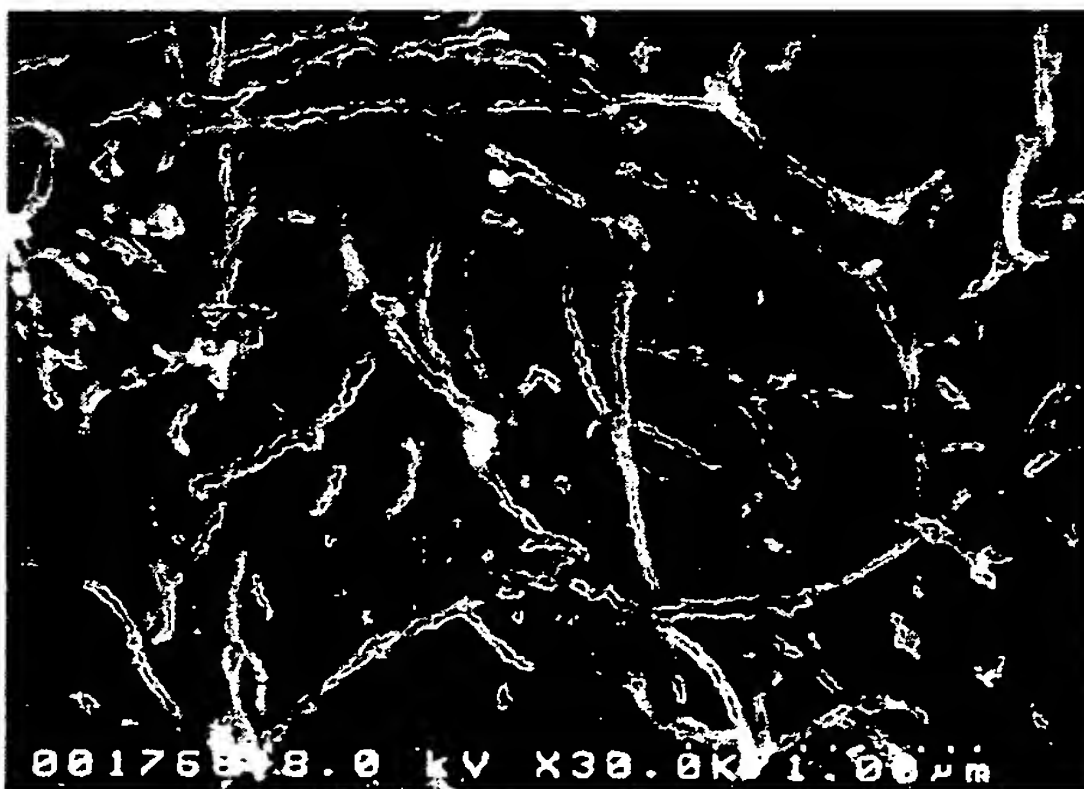
도면 6



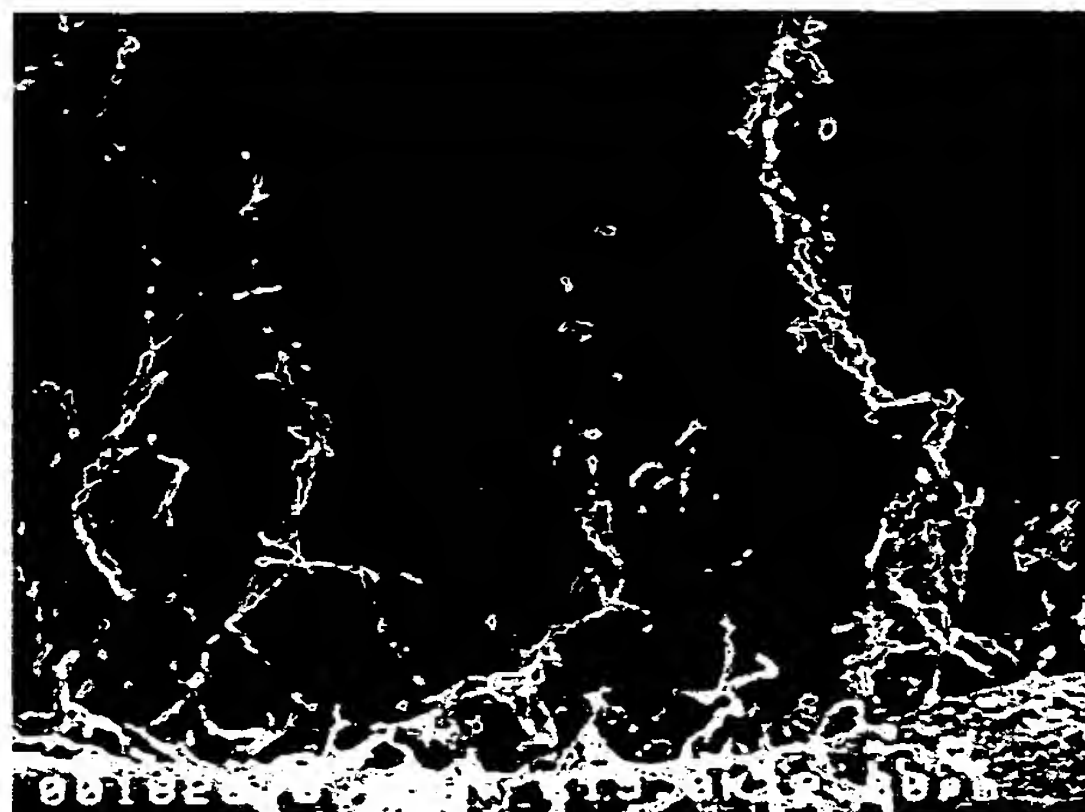
도면 7



도면 8



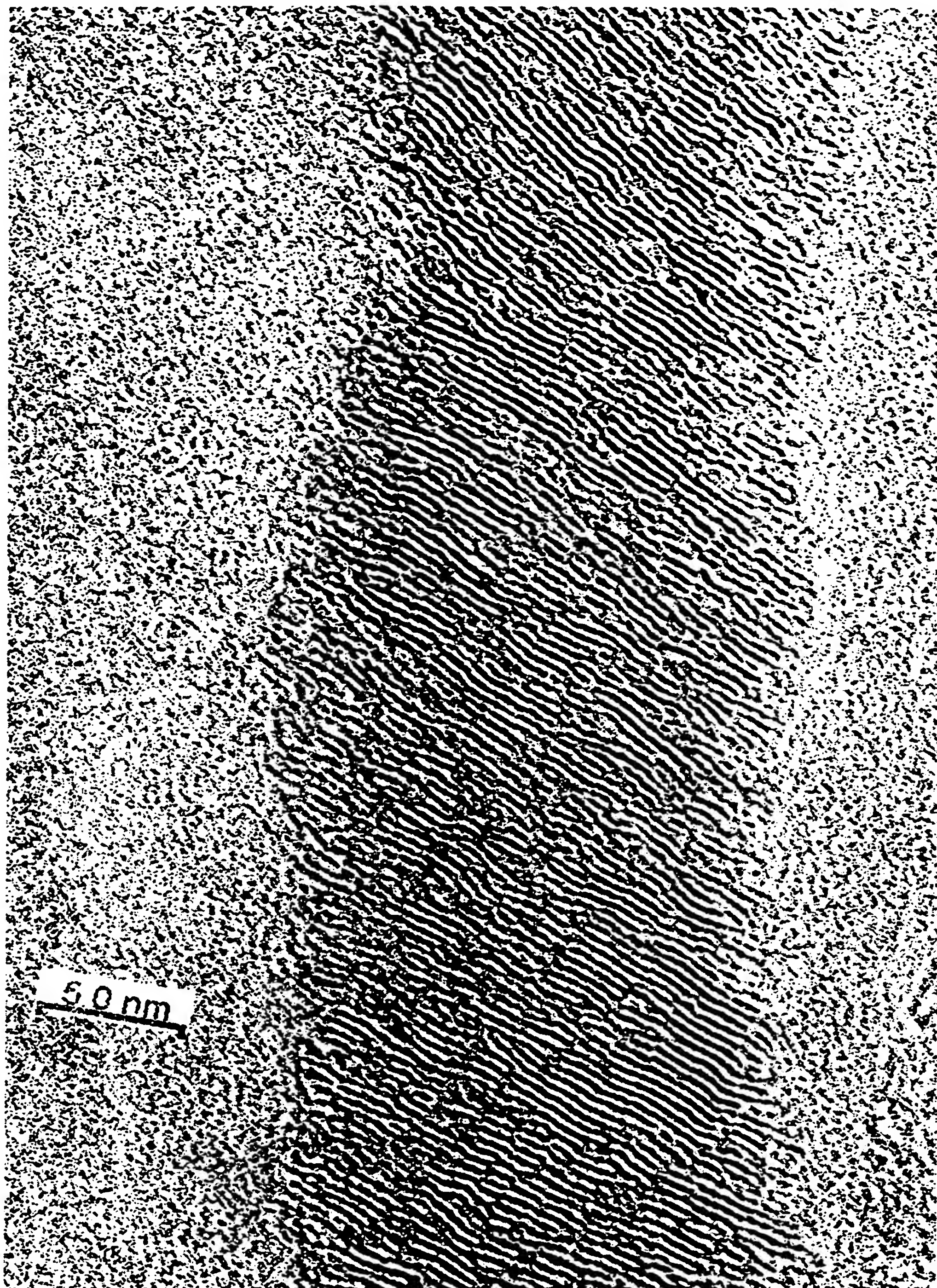
도면 9



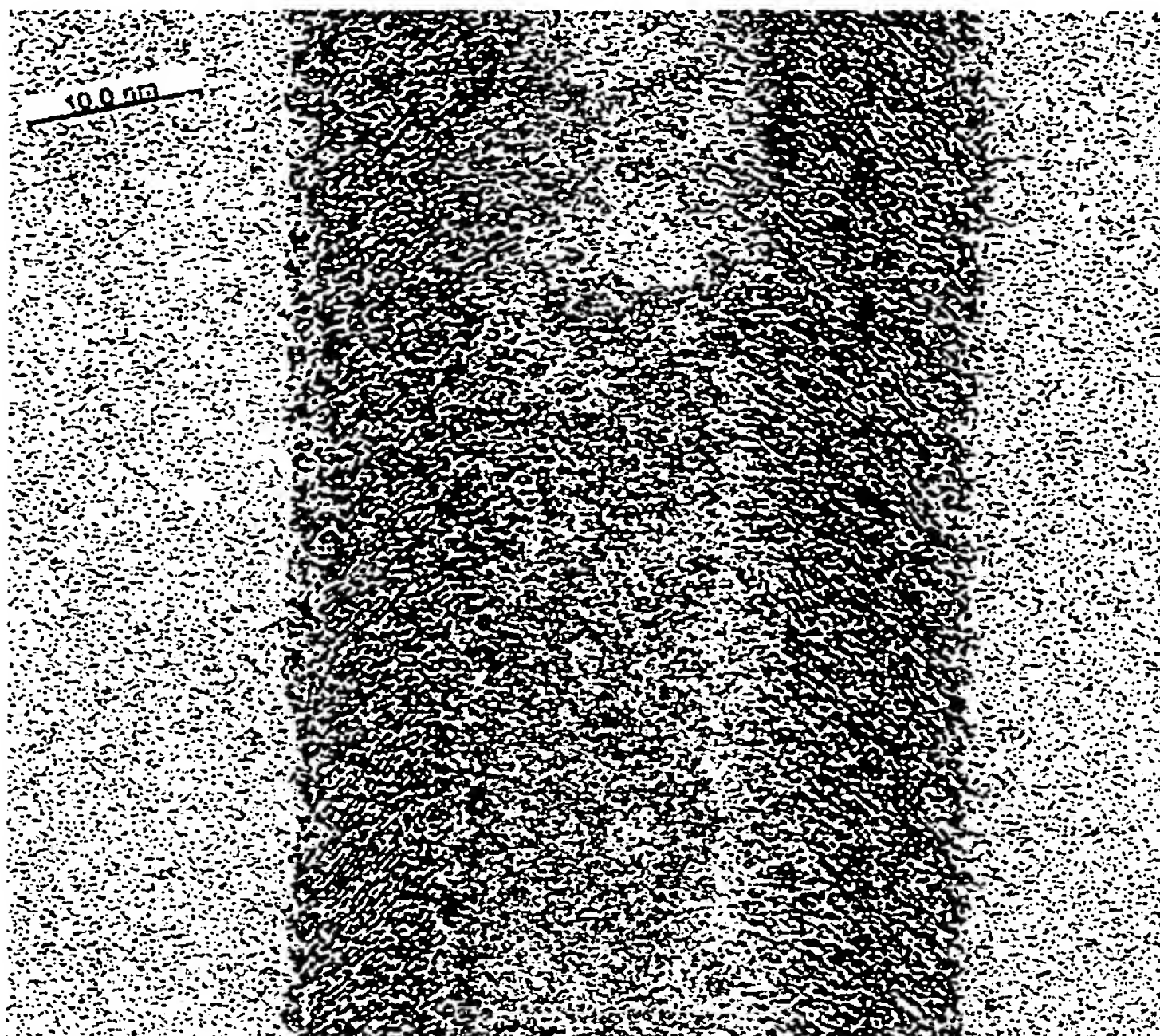
도면 10



도면 11



도면 12



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.